

대도시 및 주변 교외지역의 대기 중 휘발성 유기화합물 농도 비교에 관한 연구

A Study on the Comparison of Atmospheric Concentrations of Volatile Organic Compounds in a Large Urban Area and a Sub-Urban Area

박 지 혜 · 서 영 교¹⁾ · 백 성 옥^{1)*}

환경관리공단 중앙검사소

¹⁾영남대학교 건설환경공학부 대기환경연구실

(2006년 6월 8일 접수, 2006년 10월 20일 채택)

Ji-Hyae Park, Young-Kyo Seo¹⁾ and Sung-Ok Baek^{1)*}

Analytical Research Center, Environmental Management Cooperation

¹⁾*School of Civil and Environmental Engineering, Yeungnam University*

(Received 8 June 2006, accepted 20 October 2006)

Abstract

This study was carried out to evaluate the temporal variations of VOCs at an urban site, and to compare the concentrations of VOCs at an urban site in Daegu with those at a suburban site in Gyeongsan. Three hourly VOC samples in the ambient air were collected using a sequential tube sampler (STS 25, Perkin Elmer) throughout two weeks during May and July representing spring and summer seasons, respectively. The VOC concentrations were determined by an automatic thermal desorption apparatus with GC/MS analysis. A total of 12 VOCs of environmental concern were determined, which are chloroform, benzene, trichloroethylene, toluene, tetrachloroethylene, ethylbenzene, m+p-xylenes, o-xylene, styrene, 1, 3, 5- and 1, 2, 4-trimethylbenzenes. Among 12 target VOCs, the most abundant compound appeared to be toluene, being followed by xylenes. The mean concentrations at the urban site were 1.2 ppb for benzene and 20.4 ppb for toluene (n=221) while the mean levels at the suburban site were 0.9 ppb and 4.3 ppb for benzene and toluene (n=96), respectively. The urban site concentrations were typically several-fold higher than those measured at the suburban site. It was found that general trends of VOC levels were significantly dependent on traffic conditions at the sampling site since VOC concentrations were at their maximum during rush hours, i.e. 9~12 a.m and 6~9 p.m. Statistical investigations were conducted to investigate any significant relationships between VOC concentrations and affecting factors. Calculated correlation coefficients among VOCs were positively significant at a level of 0.05 in most cases. Increased concentrations of toluene in the urban site were estimated to reflect the effect of large industrial sources, mainly from textile industry.

Key words : VOCs, Roadside monitoring, Vehicle exhaust, BTEX, GC/MS

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)53-810-2544, E-mail : sobaek@yu.ac.kr

1. 서 론

최근 운행 자동차의 급증과 유류 및 유기 용제의 사용 확대로 배출량이 증가하고 있는 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds: 이하 VOC라 함)은 도시대기 중 광화학 스모그의 기인자인 동시에 보건학적인 측면에서 인체에 유해한 물질들이 많으므로 최근 들어 연구와 관심의 대상이 되고 있다(한국대기환경학회, 2004; Field *et al.*, 1992).

VOC의 발생원은 국가마다 약간씩 차이는 있지만 우리나라의 경우 일반적으로 이동배출원인 자동차에서 30~40%, 도장시설 등 용제를 다량 사용하는 시설에서 30~40%, 주유소 및 석유저장, 출하시설에서 10~20%를 차지하며, 세탁소 및 기타 배출원에서 나머지 10~20% 정도가 배출되고 있다고 추정된 바 있다(한화진, 1996). 이 중에서 자동차가 관련된 기여분은 VOCs 전체 발생량의 약 1/3 수준이지만 도로변에 인접한 지역이나 입지조건 혹은 기상조건에 따라서 국지적으로 고농도가 발생할 수도 있다(김미현 등, 2002). 자동차 배기구로부터 배출되는 VOC는 자동차 배기가스 정화장치의 개선에 따라 감소하고는 있으나, 일부 정비 불량 자동차의 경우 매우 고농도의 VOC가 발생되는 것으로 보고된 바 있으며(Perry and Gee, 1994), 또한 배기구 이외의 VOC의 발생도 문제가 되고 있다. 주행 중이거나 주차 중에도 VOC의 증발손실이 클 것으로 추정되어지며, 이를 고려한 발생비율은 10%를 초과할 가능성이 클 것으로 보인다(若松伸司, 1998).

우리나라의 경우 각종 연료규제와 주거지역에 대한 청정연료의 보급이 확대됨에 따라 점오염원과 먼오염원에서 배출되는 아황산가스, 분진 및 일산화탄소와 같은 기준성 오염물질들의 대기 중 농도는 점차 감소하고 있어 후진국형 대기오염 유형은 탈피한 듯하다. 그러나 최근에 급속히 증가하고 있는 자동차로 인하여 특히 도시지역에서의 VOC와 질소산화물 등의 농도는 각종 연료정책에도 불구하고 여전히 증가하고 있으며 향후 그 양상은 더욱 심화될 것으로 예상된다(국립환경과학원, 2006). 따라서 현재 국내 도시지역에서 대두되고 있는 가장 심각한 대기오염 현상으로는 광화학스모그와 같은 L.A형 대기오염 문제일 것으로 파악되며, 서울과 수도권 및 지방 대

도시 일원에서는 이미 하절기 중 이러한 징후가 빈번히 나타나고 있어 오존경보제가 시행되는 등 VOC와 연관된 대기오염 현상은 갈수록 심각해지고 있으므로 이에 대한 시급한 대책수립과 기본 자료수집의 필요성은 매우 크다고 사료된다.

일반적으로 대기 중 VOC 농도는 각종 배출원에서의 배출강도에 직접적으로 연관되어질 뿐만 아니라 대기 중에서의 화학 및 광화학적 반응과 국지적인 기상상태에도 큰 영향을 받으므로 대기 중 VOC의 농도변동을 설명하기 위해서는 먼저 이들 영향인자들의 관련성을 정량적으로 평가하여야 한다. 더욱이 국내의 경우 대부분의 도시지역에서 급증하고 있는 자동차와 주유소 및 생활수준 향상에 따른 각종 유기용제의 사용량 증가로 인하여 VOC의 발생량은 상당할 것으로 예상된다. 따라서 이들 물질의 대기 중 농도변화를 각종 발생원과 연계하고 대기 중에서의 소멸과정을 대기질 상태변수들과 관련지어 해석하는 것은 향후의 대기질 관리에 있어서 매우 유용한 정보를 제공할 것으로 사료된다.

본 연구가 수행된 대구지역에서는 1997년 7월부터 오존 경보제를 시행한 바 있다. 증가하는 하절기 오존 농도에 대한 대책으로는 대구지역의 환경대기에서 오존 생성과 관련한 광화학 반응의 전구물질로 알려진 VOC를 저감시키기 위한 노력이 선행되어야 한다. 아울러 이들 물질들의 전반적인 대기 중 거동을 파악 할 수 있는 시간별 연속적인 농도 자료의 수집이 우선적으로 이루어져야 한다. 이러한 관점에서 본 연구에서는 자동차 배출가스의 영향을 심각하게 받고 있는 대도시 도시교통밀집지역 도로변 지점과 대조지점으로 교외의 전원지역을 선정하여 도시교통밀집지역에서의 VOC 출현양상 및 분포특성을 계절별(봄철과 여름철), 시간대별로 파악하고, 나아가 대기질 상태변수와 기상인자 및 교통량 등과의 관련성을 규명하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료채취 장소

본 연구에서는 도시교통밀집지역인 대구광역시 평리동과 교외지역인 경북 경산시 Y대학교 공과대학 강의동 건물 옥상에 시료채취 장치를 설치하였다. 평

리동 지점은 자동차 통행량이 많은 지역으로 6차선 도로가 동서방향으로 놓여있으며, 대기환경기준이 설정된 오염물질(SO₂, PM₁₀, CO, NO, NO₂, O₃)의 농도를 연속적으로 측정하는 환경부의 도로변 자동측정소가 설치되어있는 지점이다. VOC 시료채취 장치는 도로변에서 약 3m 정도 떨어진 평리여중 내부에 위치한 자동차배출가스 자동측정소의 상부(지면으로부터 약 4m 높이)에 설치하였다. 그리고 교외지역 측정 지점은 대학교 캠퍼스 내에 위치하고 있으며(지면으로부터 약 9m 높이), 비교적 자동차 통행의 영향을 적게 받는 지점으로서 6차선 도로에서 약 1.5 km 떨어져 있다.

2.2 시료채취 기간

대도시 교통밀집지역인 평리여중에서의 시료채취는 봄철 2주(2000년 5월 17일~30일), 여름철 1주(2000년 7월 20일~8월 1일, 8월 3일) 동안 3시간 간격(0시 부터)으로 연속적으로 이루어졌다. 또한 대조 지점인 영남대학교에서는 봄철은 2주(2000년 5월 17일~30일)동안 하루 3회(9:00~15:00, 15:00~21:00, 21:00~9:00) 측정하였으며, 여름철은 1주(2000년 7월 25일~31일)동안 3시간 간격으로 하루 8회씩 연속적으로 시료를 채취하였다.

2.3 시료채취 방법

VOC 시료의 채취에는 24시간 연속 채취가 가능한 자동시료채취장치인 STS-25 (Sequential Tube Sampler, Perkin Elmer, UK)를 사용하였다. STS-25는 여러 개의 시료를 연속적 채취할 수 있도록 설계되어 있으며, 채취시간을 임의로 설정할 수 있도록 타이머가 내장되어 있고, 이동이 용이하다. VOC 시료 채취용 흡착제로는 Carbotrap C 100 mg과 Carbotrap 300 mg을 충전한 스테인레스 스틸 흡착관(4.6cm×9cm, Perkin Elmer Ltd., UK)을 사용하였으며, 각 흡착관의 시료채취 유량은 60~80 mL/min으로 샘플링 시간은 3시간으로 설정하였다. 공기시료는 휴대용 펌프(SP15, Casella London Ltd., U.K)를 사용하여 흡입하였으며 유량은 Electronic UltraFlo Calibrator (SKC Inc., U.S.A)를 이용하여 시료채취 전·후 3회 측정하였다. 시료채취용 흡착관은 불순물을 깨끗하게 탈착시키기 위해 시료를 채취하기 전에 고온건조기를 이용하여 100 mL/min 정도의 He 기체 흐름 하에

300°C에서 4시간 정도 전처리(conditioning)한 후 사용하였다. 전처리된 흡착관은 swagelok 타입의 마개와 PTFE 페럴로 막은 후 다시 50 mL의 바이알에 넣은 후 septum이 부착된 마개로 밀봉하여 4°C의 냉장고에 보관하였다(백성옥 등, 1999).

2.4 시료분석 방법

본 연구에서의 측정대상 VOC는 환경대기 중 출현빈도가 높고 환경학적 관심사가 높은 VOC를 대상으로 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 자일렌 등의 BTEX 계통과 스타이렌, 클로로포름, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌 등을 포함하는 12종의 VOC를 선정하였다(WHO, 1987). VOC의 정성 및 정량 분석에는 한국표준과학연구원에서 제조한 기체상 표준 혼합가스(각 물질의 농도는 공칭 100 ppb 임)를 사용하였으며, 표준가스 함침장치를 이용하여 5단계 농도 수준으로 흡착관에 함침 받아 검량선의 선형성, 재현성, 검출한계 추정 등 일련의 정도관리 목적의 실험을 수행하였다. 흡착제로 충전된 흡착관에 표준시료를 주입하기 위하여 자체 제작한 표준가스 함침 장치를 사용하였다. 즉, 고순도 질소가스를 사용하여 유량을 대략 50 mL/min 범위로 일정하게 조정한 후, 3-way valve를 이용하여 기체의 흐름을 전환시켜 표준가스 일정량이 흡착관에 흡착되도록 하였다.

VOC농도는 내부표준물질을 이용한 내부보정법으로 정량하였다. 내부표준물질로는 d₂-dichloro-methane, d₆-benzene, d₁₀-ethylbenzene 및 d₂₆-dodecane가 일정한 부피비로 구성된 혼합표준물질(Aldrich Chemicals, USA)을 사용하였다. Microsyringe를 이용하여 이들 4종의 내부표준혼합액 1 μL (dead volume 포함)를 취하여 heating mantle 장치를 이용해 70°C로 가온된 250 mL용 amber병 내에 주입하여 30분간 완전 기화시켰다. 완전 기화된 기체상 내부표준혼합가스는 실험실에서 자체 개발한 표준가스 함침용 injector를 이용하여 VOC 흡착관에 함침시켜 VOC의 정성·정량에 이용하였다. 이 때 injector의 heating block의 온도는 VOCs의 응축을 막기 위해 최소한 70°C 이상으로 유지되도록 하였다. 운반가스의 유량은 약 100 mL/min으로 하여 흡착튜브가 연결된 injector에 내부표준혼합가스를 주입한 후 3분 동안 흡착되게 하였다.

표준시료 및 현장 시료는 자동열탈착 장치(Perkin

Table 1. Operating conditions for automatic thermal desorption and GC/MS analysis.

ATD 400 (Perkin Elmer, UK)		GC/MSD (Hewlett Packard, USA)	
Parameter	Operating condition	Parameter	Operating condition
Oven temp.	300°C	Initial Temp.	50°C
Valve temp.	200°C	Initial Time	10 min
Line temp.	200°C	Final Temp.	230°C
Desorb time	10 min	Final Time.	15 min
Desorb flow	80 mL/min	Oven Ramp Rate	4°C/min
Trap hold	5 min	Column Flow	2.5 mL/min
Trap high	300°C	Detector Type	Quadrupole
Trap low	5°C	Q-pole Temp.	150°C
Min. pressure	25 psi	MS Source Temp.	230°C
Inlet split	No	Mass Range	35 ~ 300 amu
Outlet split	10 mL/min	Electron Energy	70 eV
Cold trap	Carbotrap 51 mg+ Carbosieve SIII 27 mg	GC Column	Rtx-502.2 (0.32 mm, 105 m, 1.8 µm)

Elmer ATD 400, UK)가 장착된 기체크로마토그래프 (Hewlett Packard 6890/5973 GC/MS System, USA)를 사용하여 분석하였으며, 분석칼럼으로는 Rtx-502.2 capillary column (0.32 mm × 105 m × 1.80 µm)을 사용하였다. 본 연구에서는 ppb 수준의 저농도로 존재하는 VOC를 분석하기 위해 2 단계의 열탈착을 이용한 저온응축방법을 사용하여 분석의 감도 및 capillary column의 분리능을 높였다. VOC 분석에 사용된 열탈착 장치와 GC/MS의 운전조건은 표 1에 나타내었으며, 이와 같은 시료채취와 분석방법의 보다 상세한 내용은 기존 문헌에서 찾을 수 있다 (백성욱 등, 1999).

2.5 VOCs 분석방법의 정도관리

본 연구에서는 GC/MSD를 이용한 VOCs 분석 방법의 재현성을 체류시간 (Retention time)과 감응계수 (Response Factor)의 상대표준편차 (Relative standard deviation)로 평가하였다. 분석 결과 체류시간에 대한 상대표준편차는 11개 물질 모두 0.1%로 나타나 매우 우수한 재현성을 보였고, 감응계수에 대한 상대표준편차는 10% 전후로 나타나 양호한 재현성을 보였다. 검출저한계의 평가에 있어서는 기기검출한계와 방법검출한계 (method detection limits, 이하 MDL)로 구분하여 평가하였다. 방법검출한계에 대한 자세한 내용은 문헌에 나타나 있다 (USEPA, 1990). MDL의 추정을 위해 분석대상물질 각 5 nL의 표준혼합가스를 14개의 흡착튜브에 spiking 한 후 각 7개의 세트

에 대해 분석한 결과를 이용하여 계산하였다. 내부표준물질 보정법을 적용하여 추정된 MDL은 분석대상물질의 부피기준으로 볼 때 0.10~0.24 nL로 추정되었다. 이와 같이 추정된 MDL 값을 기준으로 실제 공기시료 7L를 채취한 것으로 가정하여 VOC의 농도로 환산하면 0.020~0.035 ppb가 된다.

시료채취과정 중에 생길 수 있는 시료의 손실율은 실제시료와 동일한 조건하에서, 시료채취시 사용되는 흡착제의 파과용량 (Breakthrough)을 평가함으로써 알 수 있다. 일반적으로 흡착제의 파과용량 평가는 분석대상물질 중 휘발성이 가장 강한 물질을 기준으로 이루어지는데, 휘발성이 강한 물질에 대한 파과가 발생하지 않았을 경우에는 이론적으로 볼 때 그 보다 휘발성이 약한 물질의 파과가 발생할 가능성은 없다고 볼 수 있다. 파과의 발생유무는 2개의 흡착관을 직렬로 연결하여 시료를 채취한 후 전반부의 흡착관에서 검출된 분석 대상물질의 질량 (혹은 농도)의 약 5%에 상응하는 양이 후반부 흡착관에서 검출될 경우 그 물질은 파과에 의한 시료손실이 발생한 것으로 판단하게 된다 (USEPA, 1997). 본 연구에서는 PTFE 패럴과 Swagelok 어댑터로 2개의 흡착관을 직렬로 연결한 채취장치 2개를 구성하여, 3회에 걸쳐 2대의 휴대용 펌프를 사용하여 현장시료를 동시에 각각 채취하였다. 시료채취 후 상단과 하단의 흡착관을 각각 별도로 분석하여 각 흡착관에서 검출된 분석 대상물질의 양을 비교·평가하였다. 그 결과 벤젠의 경우 전반부의 흡착관에서 41.6 ppb (질량으로 약

935 ng에 해당)가 검출되었으나 뒷부분에 위치한 흡착판에서는 이의 0.3%에 해당하는 0.11 ppb(질량으로 약 3 ng에 해당)만이 검출되었다. 3회의 실험 모두 벤젠을 제외한 나머지 항목들은 모두 후반부의 흡착판에서는 검출되지 않아 파과는 발생하지 않은 것으로 평가되었다. 참고로 본 연구에서 측정된 221개의 VOC 시료 중 벤젠의 최고농도는 3.78 ppb로 나타났으며 평균 공기 시료 채취량은 7L였다. 따라서 본 연구에서 채취한 현장시료는 파과에 의한 시료손실이 없었던 것으로 추정된다.

2.6 대기질 상태변수 및 교통량 자료

본 연구에서는 VOCs의 농도에 영향을 줄 것으로 생각되는 요인들을 파악하기 위해서 기준성 대기오염물질 자료와 기상자료 및 교통량 자료를 수집하였다. 기상자료는 대구 기상대의 시간별 관측 자료를 이용하였으며, 기준성 오염물질 자료는 현장에서 동시에 측정된 도로변 자동측정소의 자료를 이용하였다. 도시지역 측정지점 인근지역의 교통량 자료는 대구중부경찰서 교통관계에서 집계하고 있는 실측자료를 이용하였다. 교통량이 실측되고 있는 지점은 시료채취지점에서 약 300 m 지점에 위치하고 있으며, 교통량 자료는 실제 6차선 도로에 설치되어 있는 3개의 감지센스에서 측정된 자료이다. 따라서 센서에 감지되지 않은 차량통행량에 대한 오차를 보정하기 위하여 차량 통행이 비교적 많은 05:00~23:00 사이의 자료에는 실제 교통량에 1.7을 곱하여 사용하였으며(대구중부경찰서, 2000), 차량 통행이 드문 23:00~05:00 자료는 보정 없이 그대로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전반적인 농도분포

본 연구에서는 대도시 교통밀집지역에서의 주요 VOC의 농도분포 특성을 파악하고, 도시지역과 교외지역에서의 농도분포 양상을 상대적으로 비교하기 위하여 교통량이 많은 도로변에 위치한 지점과 교외지역인 Y대학교 교정에서 봄·여름 두 계절에 걸쳐 VOC 농도를 측정하였다. 측정된 VOC의 전반적인 농도분포 특성을 파악하기 위해서 SPSS 통계 package를 이용하여 자료에 대한 정규성 검정을 하

였다(Shapiro and Francia, 1972). 도시교통밀집지역에서의 얻어진 총 자료(n=221)와 계절별 자료(봄 110개, 여름 111개) 및 교외지역에서의 얻어진 총 자료(n=96)와 계절별 자료(봄 42개, 여름 54개)는 모두 유의수준 5%에서 정규분포를 따르지 않는 것으로 나타났다. 김미현 등(2002)은 대구지역 도로변에서 1년간 측정된 658개의 시간별 농도 자료를 분석한 결과 VOC 농도는 일반적으로 대수정규분포를 따른다고 보고한 바 있다. 본 연구에서는 편의상 산술평균치와 중앙값을 같이 제시하고 있으나, VOC 자료 집단의 대표치로는 소수의 고농도 자료의 영향을 크게 받을 수 있는 산술평균값보다는 중앙값을 대표치로 사용하는 것이 타당할 것으로 사료된다. 한편, 본 연구에서는 통계처리를 위하여 측정 자료 중 검출한계 이하로 나타난 시료에 대해서는 추정된 MDL값의 1/2 값을 대입하였다.

표 2에는 도시지역 도로변에서 측정된 결과를 요약하였다. 측정된 결과는 물질에 따라 매우 큰 변동폭을 나타내었다. 일례로 톨루엔은 도시지역에서 최대 334 ppb까지 검출된 바 있으며, 벤젠은 최대 2.5 ppb가 관측되었다. 도시지역과 교외지역 모두 측정된 VOC 중 가장 많은 비율을 차지하고 있는 물질은 톨루엔과 자일렌으로 전체 VOC의 70~80% 이상을 차지하고 있었다. 도시 교통밀집지역의 경우 톨루엔(8.54 ppb)이 가장 높게 나타났으며, 그 다음 m+p-자일렌(1.67 ppb), 벤젠(0.79 ppb), 1, 2, 4-트리메틸벤젠(0.73 ppb), o-자일렌(0.57 ppb), 에틸벤젠(0.46 ppb) 그리고 1, 3, 5-트리메틸벤젠(0.17 ppb) 순으로 나타났다. 반면에 클로로포름, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌 및 스티렌은 농도가 매우 낮아 중앙값이 검출한계 이하인 수준으로 나타났다.

표 3에는 같은 기간 중에 측정된 교외지역의 VOC 농도를 요약하였다. 교외지역의 경우도 도시지역과 농도 수준은 다르지만 고농도 물질의 출현 순서는 도시지역과 유사한 것으로 나타났다. 12개 측정 대상 VOC 중 톨루엔(1.81 ppb)이 가장 높게 나타났으며, 그 다음 벤젠(0.72 ppb), m+p-자일렌(0.69 ppb), 에틸벤젠(0.26 ppb), o-자일렌(0.22 ppb), 그리고 1, 2, 4-트리메틸벤젠(0.21 ppb)순으로 나타났다. 클로로포름, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 스티렌, 1, 3, 5-트리메틸벤젠의 중앙값은 모두 검출한계 이하인 낮은 농도를 나타내었다.

Table 2. Concentrations of VOCs at a heavy-traffic site in Daegu city.

(Unit : ppb)

	Spring (2000.5.17 ~ 5.30, n=110)			Summer (2000.7.20 ~ 8.3, n=111)			Total (n=221)		
	Mean ± S.D	Median	Range	Mean ± S.D	Median	Range	Mean ± S.D	Median	Range
Chloroform	0.22±0.48	<MDL	<MDL~2.49	<MDL	<MDL	<MDL~<MDL	0.13±0.35	<MDL	<MDL~2.49
Benzene	1.20±0.60	1.09	0.43~3.78	1.17±0.54	1.04	0.39~3.43	1.18±0.57	1.07	0.39~3.78
TCE	0.57±0.89	0.21	<MDL~5.33	0.24±0.37	<MDL	<MDL~1.75	0.41±0.70	<MDL	<MDL~5.33
Toluene	32.6±50.1	15.8	0.30~334.2	8.30±10.9	3.44	0.33~63.2	20.4±38.1	8.54	0.30~334.2
TTCE	0.07±0.07	<MDL	<MDL~0.56	<MDL	<MDL	<MDL~0.12	0.06±0.05	<MDL	<MDL~0.56
Ethylbenzene	0.66±0.50	0.54	<MDL~3.67	0.51±0.30	0.44	<MDL~1.58	0.58±0.42	0.46	<MDL~3.67
m+p-Xylene	1.87±1.16	1.59	0.53~6.10	1.87±1.00	1.72	0.26~4.90	1.87±1.08	1.67	0.26~6.10
o-Xylene	0.57±0.35	0.51	0.11~1.83	0.56±0.28	0.53	<MDL~1.38	0.57±0.32	0.52	<MDL~1.83
Styrene	0.18±0.11	0.16	<MDL~0.66	0.07±0.08	<MDL	<MDL~0.76	0.12±0.11	<MDL	<MDL~0.76
1,3,5-TMB	0.21±0.18	0.16	<MDL~1.07	0.19±0.12	0.18	<MDL~0.81	0.20±0.15	0.17	<MDL~1.07
1,2,4-TMB	0.86±0.66	0.69	<MDL~3.86	0.91±0.54	0.75	<MDL~3.60	0.88±0.60	0.73	<MDL~3.86

Note: Data below MDL were replaced with a half value of 1/2 MDL for each VOC in statistical calculation.
Abbreviation: TCE: Trichloroethylene; TTCE: Tetrachloroethylene; TMB: Trimethylbenzene.

Table 3. Concentrations of VOCs at a sub-urban site in Gyeongsan city.

(Unit : ppb)

	Spring (2000.5.17 ~ 5.30, n=42)			Summer (2000.7.25 ~ 31, n=54)			Total (n=96)		
	Mean ± S.D	Median	Range	Mean ± S.D	Median	Range	Mean ± S.D	Median	Range
Chloroform	0.09±0.17	<MDL	<MDL~0.86	0.09±0.16	<MDL	<MDL~0.83	0.09±0.16	<MDL	<MDL~0.86
Benzene	0.87±0.57	0.74	<MDL~3.18	0.91±0.66	0.71	0.27~3.32	0.89±0.62	0.72	<MDL~3.32
TCE	0.28±0.38	<MDL	<MDL~1.46	0.14±0.23	<MDL	<MDL~1.10	0.20±0.31	<MDL	<MDL~1.46
Toluene	6.33±8.48	3.75	0.46~45.7	2.75±6.32	1.35	0.24~46.4	4.31±7.52	1.81	0.24~46.4
TTCE	0.06±0.04	<MDL	<MDL~0.29	<MDL	<MDL	<MDL	0.05±0.03	<MDL	<MDL~2.12
Ethylbenzene	0.29±0.31	0.23	<MDL~2.12	0.33±0.23	0.28	<MDL~1.39	0.31±0.27	0.26	<MDL~2.12
m+p-Xylene	0.73±0.52	0.60	<MDL~3.40	0.97±0.72	0.75	<MDL~3.52	0.87±0.65	0.69	<MDL~3.52
o-Xylene	0.21±0.13	0.20	<MDL~0.61	0.31±0.23	0.25	<MDL~1.17	0.27±0.19	0.22	<MDL~1.17
Styrene	0.11±0.11	<MDL	<MDL~0.54	0.08±0.07	<MDL	<MDL~0.37	0.10±0.09	<MDL	<MDL~0.54
1,3,5-TMB	0.09±0.12	<MDL	<MDL~0.75	0.11±0.13	<MDL	<MDL~0.81	0.10±0.13	<MDL	<MDL~0.81
1,2,4-TMB	0.35±0.60	0.19	<MDL~3.82	0.44±0.60	0.23	<MDL~3.71	0.40±0.60	0.21	<MDL~3.82

Note: Data below MDL were replaced with a half value of 1/2 MDL for each VOC in statistical calculation.
Abbreviation: TCE: Trichloroethylene; TTCE: Tetrachloroethylene; TMB: Trimethylbenzene.

3. 2 계절별 농도분포

본 연구에서는 VOC의 휘발 배출량이 클 것으로 예상되는 봄철과 여름철 두 계절 동안의 VOC농도를 측정하였으며, 벤젠과 톨루엔, 에틸벤젠 및 자일렌에 대한 두 계절의 농도 변동 양상을 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 봄철의 경우 두 측정 지점간의 자료에 대한 비교를 위해 도시지역 하루 8회 측정된 결과를 교외지역 하루 3회 측정 시간과 동일하게 평균화하여 plotting하였다. 톨루엔의 경우, 봄철 농도가 여름철 농도보다 중앙값 기준으로 도시교통밀집지역에서는 4.6배, 교외지역에서는 2.7배 높게 나타났으며, 벤젠은 두 계절 모두 비슷한 농도 수준으로 나타났으며, 나머지 VOC들도 봄, 여름에 따른 뚜렷한 차

이 없이 비슷한 농도분포 양상을 나타내었다. 중앙값에 대한 비모수 검정법인 Mann-Whitney test 결과에서도 5% 유의수준에서 톨루엔을 제외한 모든 물질들이 봄과 여름의 계절에 따른 차이가 없는 것으로 나타났다.

도시교통밀집지역에서 톨루엔의 여름철 농도가 봄철 농도보다 예상과는 달리 4.6배 낮게 나타난 원인 중의 하나는 여름철 시료채취기간에 시료채취지점 인근 공단지역의 여름휴가로 유기용매 배출량이 감소했기 때문으로 추정된다. 측정지점 인근에는 대구 지역의 대표적인 대규모 염색공단이 위치하고 있으며, 참고로 최근 대구지역에서 수행된 VOC 배출원 조사에 의하면 염색공단 및 기타 대규모 공단지역에

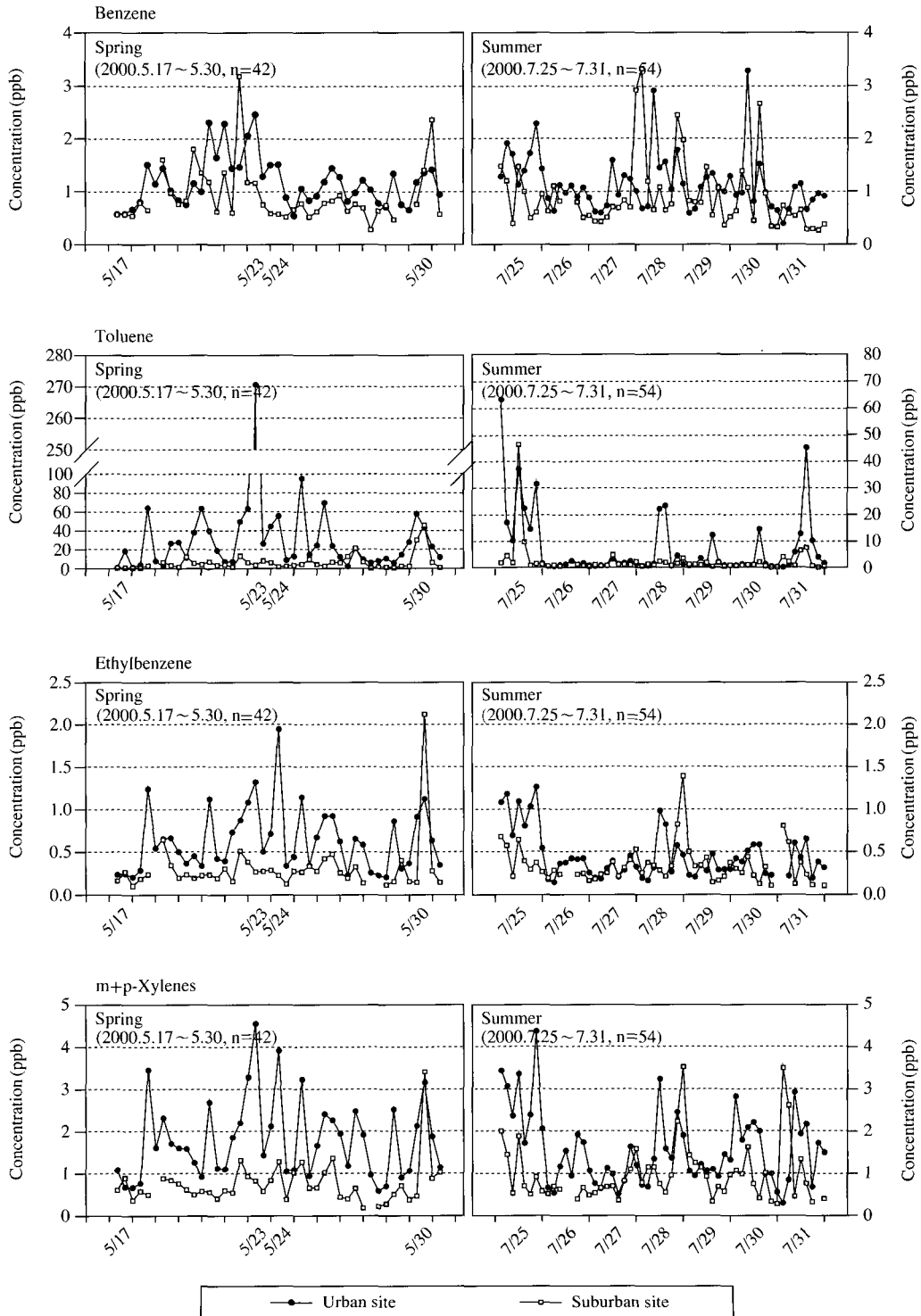


Fig. 1. Variations of VOC concentrations during spring and summer at an urban and suburban sites.

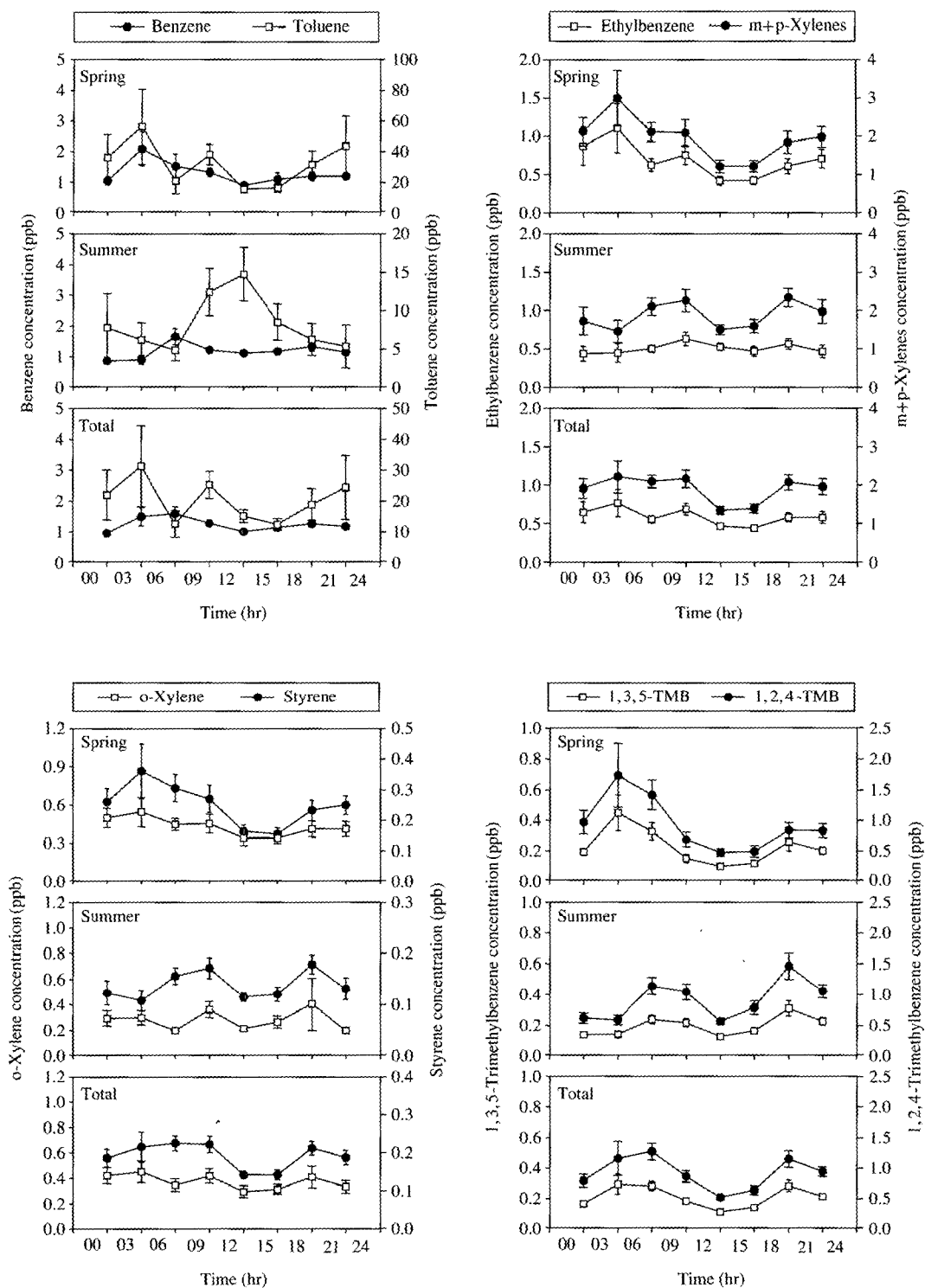


Fig. 2. Variations of hourly average concentrations of VOCs at a heavy-traffic site in an urban area.

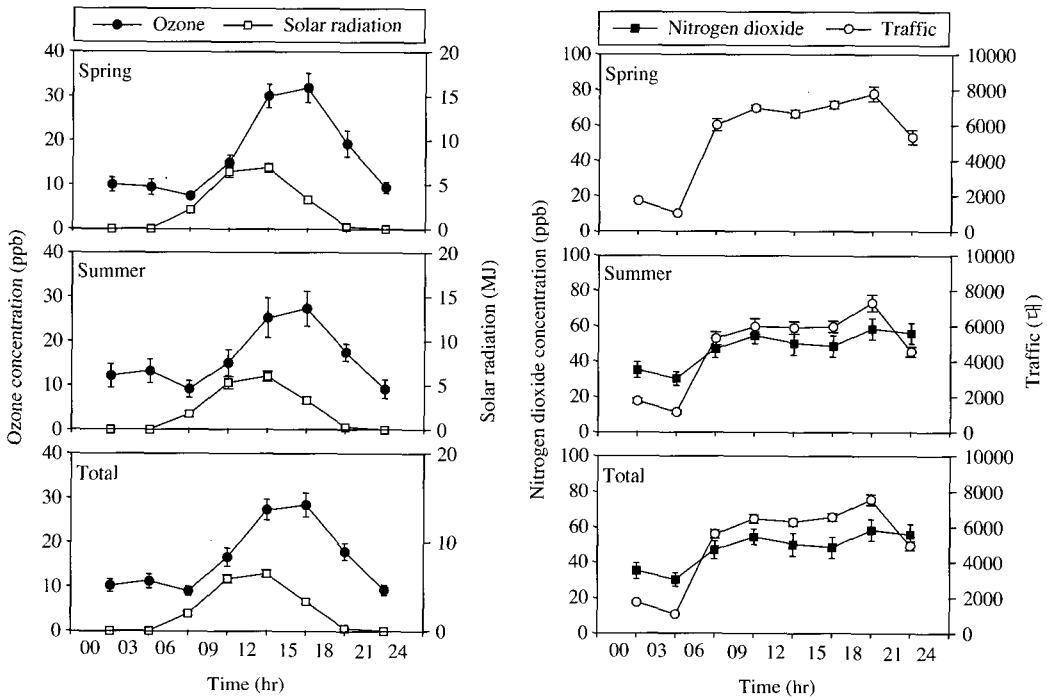


Fig. 3. Variations of hourly average concentrations of ozone, solar radiation, nitrogen dioxide, and traffic data at a heavy-traffic site in an urban area.

서 각 산업공정별로 배출농도가 가장 높은 VOC가 톨루엔(최저 105 ppb에서 최고 1,486 ppb)으로 조사된 바 있다(백성욱 등, 2003; 한국종합기술개발공사, 2001).

3.3 시간별 농도분포

하루 중 시간대별 VOC, O₃, NO₂, 일사량, 교통량의 변동 양상을 그림 2~3에 나타내었다. 도시교통밀집 지역에서의 하루 중 VOC 농도 변동을 살펴보면, 여름철의 경우 톨루엔을 제외한 대부분의 VOC는 교통량이 많은 출·퇴근 시간인 오전 9시~12시와 저녁 6시~9시에 높게 나타났으며, 교통량이 적은 이른 새벽 시간대에는 농도가 낮게 나타났다. 이는 도시 교통밀집지역에서의 VOC 농도가 교통량과 밀접한 관련성이 있음을 보여준다(Sing *et al.*, 1992). 이러한 양상은 백성욱 등(2002)이 1996년 4월~1997년 2월에 대구 중심부인 삼덕동에서의 VOC 측정결과 및 김미현 등(2002)이 1999년 5월~2000년 1월의 기간 중 대구에서 가장 교통량이 많은 반월당 도로

변에서 측정된 VOC 농도 변동 양상과 일치하는 결과이다. 또한 최여진 등(2003)이 서울지역에서 겨울철에 방향족 VOC를 연속 측정된 결과와도 유사한 경향을 보이고 있다.

그림 2와 3을 대비하여 보면 일사량이 강한 낮 시간대에는 대기 중 광화학반응에 의해 VOC와 NO₂의 농도가 감소하는 반면, 광화학반응의 2차 생성물인 O₃의 농도가 증가함을 알 수 있었다. 톨루엔은 교통량뿐만 아니라 다양한 배출원의 영향을 받으므로, 시간대별로 교통량의 증감에 따른 뚜렷한 변동 없이 상·공업 활동이 시작되는 오전 9시~오후 6시 사이에 높게 나타났고, 상·공업 활동이 끝나는 저녁 6시~오전 9시 사이에는 낮게 나타났다. 봄철의 경우는 특히하게 교통량이 적은 새벽 3시~6시 사이에 VOC의 농도가 가장 높게 나타났는데, 이것은 교통량 이외에 년 중 가동되고 있는 인근 공단지역에서 배출되는 유기용매 휘발 성분 등의 다른 인위적인 오염원의 영향에 의한 것으로 생각된다(조완근, 2004). 아울러 새벽 무렵의 농도 증가는 대기가 안정

Table 4. Ratios of median concentrations of VOCs in the urban site to the sub-urban site.

VOC	Spring (00.5.17~5.30)			Summer (00.7.20~8.1, 8.3)		
	Urban (n=110)	Suburban (n=42)	Urban/ Suburban	Urban (n=111)	Suburban (n=54)	Urban/ Suburban
Chloroform	<MDL	<MDL	-	<MDL	<MDL	-
Benzene	1.09	0.74	1.5	1.04	0.71	1.5
Trichloroethylene	0.21	<MDL	-	<MDL	<MDL	-
Toluene	15.79	3.75	4.2	3.44	1.35	2.5
Tetrachloroethylene	<MDL	<MDL	-	<MDL	<MDL	-
Ethylbenzene	0.54	0.23	2.3	0.44	0.28	1.6
m+p-Xylenes	1.59	0.60	2.7	1.72	0.75	2.3
o-Xylene	0.51	0.20	2.6	0.53	0.25	2.1
Styrene	0.16	<MDL	-	<MDL	<MDL	-
1,3,5-Trimethylbenzene	0.16	<MDL	-	0.18	<MDL	-
1,2,4-Trimethylbenzene	0.69	0.19	3.6	0.75	0.23	3.3

Table 5. Correlation coefficients between variables for annual data at a heavy-traffic site.

(n=149)

	BZ	TOL	EBZ	mpX	oX	Str	135T	124T
SO ₂	0.45*	0.42*	0.48*	0.34*	0.33*	0.35*	0.04	-0.00
O ₃	-0.17*	-0.18*	-0.34*	-0.44*	-0.45*	-0.23*	-0.36*	-0.38*
NO ₂ **	0.53*	0.10	0.33*	0.35*	0.38*	0.12	0.28*	0.32*
NO**	0.35*	0.17	0.57*	0.68*	0.70*	0.47	0.60*	0.60*
CO	0.34*	0.38*	0.25*	0.36*	0.36*	0.12	0.39*	0.39*
Wind speed	-0.21*	-0.25*	-0.31*	-0.36*	-0.33*	-0.25*	-0.13	-0.11
Temperature	-0.19*	-0.09	-0.02	0.00	0.01	-0.24*	-0.14	-0.13
Relative humidity	-0.25*	-0.14	-0.09	0.10	0.10	-0.16	0.28*	0.35*
Rain	-0.17*	-0.10	-0.09	-0.02	-0.01	-0.12	0.06	0.10
Amount of cloud	-0.21*	-0.13	-0.20*	-0.11	-0.07	-0.00	0.05	0.12
Radiation	0.02	-0.09	-0.13	-0.23*	-0.23*	-0.05	-0.37*	-0.35*
Radiation time	0.07	-0.11	-0.18*	-0.28*	-0.28*	-0.07	-0.35*	-0.34*

* : Correlation coefficients are significant at a level of 0.05 (two tailed test, n=149). ** : Number of data is 59.

되어 지표면 오염물질의 확산이 억제되는 경향과 관련지을 수 있으며, 실제 이 지역에는 산업체의 유기용제로 인한 악취 민원이 많은 지역이다.

3.4 대도시 및 교외 지역의 VOC 농도 비교

본 연구에서는 배출강도에 따른 VOC 농도 수준을 비교하기 위하여 대도시 교통밀집지역과 교외지역에서 측정된 각 계절별 VOC 농도 자료 군에 대한 중앙값의 비를 표 4에 나타내었다. 대부분의 VOC 농도는 봄, 여름 모두 도시 교통밀집지역에서 교외지역보다 2~3배 높게 나타났으며, 봄철 톨루엔은 4배 이상 높게 나타났다. 톨루엔은 유기용제와 같이 배출원이 다양하므로, 도시교통밀집지역의 경우 이동 배출원 이외의 다른 배출원의 영향이 있었던 것으로 사

료된다. 벤젠은 도시교통밀집지역과 교외지역의 농도비가 1.5배 정도로 다소 낮게 나타났으나, 1,2,4-트리메틸벤젠은 봄철의 경우 3.6배, 여름철의 경우 3.3배로 높게 나타나 교통량과 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다. 표 4에 나타난 자료에서 도시와 교외 지역의 농도비가 1이 넘는 VOC들은 모두 Mann-Whitney 검정을 한 결과에서도 5% 수준에서 유의적인 차이가 있는 것으로 나타났다.

3.5 VOC 농도와 대기질 변수와의 상관성 분석

도시 교통밀집지역에서의 VOC 농도에 영향을 미치는 대기질 상태변수 및 환경인자를 파악하기 위하여 기상자료, 기준성오염물질 자료 및 교통량자료를

이용하여 상관분석을 하였다. 상관분석에는 각 변수와 짝을 이룬 149 set의 VOC 자료를 사용하였다. NO₂와 NO의 경우는 봄철 자료에 이상치와 결측치가 많은 관계로 이들을 제외한 59개의 자료를 이용하였다. 상관분석 결과는 표 5에 나타내었다. 에틸벤젠과 m+p-자일렌은 0.87, m+p-자일렌과 o-자일렌의 경우 0.99의 높은 상관을 나타내었고, 1,3,5-트리메틸벤젠은 1,2,4-트리메틸벤젠과 0.81의 양호한 상관을 나타내었다.

일반적으로 상관성이 높은 이들 물질들은 배출원이 동일하다고 추정할 수 있다. 페인트의 유기용매로 가장 많이 사용되고 있는 톨루엔의 경우 벤젠, 에틸벤젠, m+p-자일렌, o-자일렌, 스티렌과 0.5 이상의 양호한 상관을 나타냈다. 벤젠은 기준성 오염물질 중에서 이산화질소, 아황산가스와 양호한 상관을 보였고, 1,3,5-트리메틸벤젠, 1,2,4-트리메틸벤젠 역시 다른 기준성 오염물질보다 일산화질소와 상관이 좋은 것으로 나타나 자동차 배기가스와 밀접한 관련이 있는 것으로 보아진다(Leung and Harrison, 1999). 상관분석 결과 한 가지 흥미로운 사실은 톨루엔의 농도에 미치는 인자가 다른 VOC와는 특이한 양상을 나타낸 점이다. 본 연구 결과 도시 측정 지점의 톨루엔 농도는 아황산가스와 일산화탄소 농도와와의 상관성이 도로변 입에도 불구하고 자동차 배기가스와 관련 있는 질소산화물 보다 높게 나타났다. 인근에 위치한 염색공단에는 유연탄(대구지역 전체 유연탄 사용량의 약 98%를 점유)을 사용하고 있는 대규모 열병합 발전소가 증기와 에너지를 공단에 공급하고 있다. 따라서 톨루엔의 경우 열병합 발전소에서 배출된 아황산가스와 일산화탄소가 같은 풍상지역에 있는 염색공단에서 배출된 다량의 톨루엔과 함께 이송되어 측정지점에 영향을 준 것으로 추정된다.

한편, 광화학적 반응으로 생성되는 오존과 각 VOC의 상관계수는 -0.18에서 -0.44로 음의 상관을 나타냈는데, 이는 다량의 VOC가 배출되는 아침과 저녁의 출·퇴근 시간대에는 일사량이 상대적으로 적어 광화학 반응을 통한 소멸 정도가 적은 반면, 정오를 전후한 낮 시간대에는 오전시간동안 대기 중 누적되어 있던 휘발성 유기화합물이 높은 일사량으로 인하여 광화학 반응을 통한 분해가 촉진되어 나타나는 결과로 볼 수 있다(Sing et al., 1992).

본 연구의 상관분석 결과 예상과는 달리 교통량과

VOC 농도 간에는 뚜렷한 상관성을 나타내지는 않았다. 본 연구의 통계처리에 사용된 교통량 측정값은 시료채취지점의 여건이나 입지조건, 차량이나 연료의 종류를 고려하지 않고 단순히 교통 센서에 감지된 차량의 대수이므로, 이 차량 수로 오염물질 농도에 대한 절대적 평가를 한다는 것은 큰 의미가 없을 수도 있다고 판단된다. 또한 VOC의 측정 주기와 교통량 자료의 측정 주기에 대한 평균화 시간이 일치하지 않으므로 이로 인한 오차도 있을 수 있다고 보아진다. 더욱이 두 지점은 거리로 300 m 이상 떨어져 있어 직접적인 비교가 어려울 수도 있으며 교통량이 많은 시간대(오전 5시-오후 11시)에는 앞서 언급한 바와 같이 실제 교통량에 1.7을 일률적으로 곱하여 사용하였으므로 실제와는 상당한 오차가 발생할 수 있다고 판단된다. 또 다른 이유는 비록 교통량 자료가 일차 배출원으로서의 자동차 배기가스의 양을 대변한다고 하더라도, 일단 배출된 VOC는 대기 중에서 보존되지 않고 기상조건에 따라 희석, 혼합, 분해 등의 과정을 거쳐 소멸되게 되며, 외부지역으로부터의 바람에 의한 이송 기여분 등을 고려할 때 반드시 교통량과 대기 중 VOC와의 직접적인 상관성을 기대하기는 어려운 요인이 많다. 마지막으로 VOC 농도와 풍속, 일사량, 일조시간과는 대부분 음의 상관을 나타내었고, 강수량과도 역시 음의 상관을 나타내었으며, 이러한 현상은 대기 중 오염물질의 일반적인 거동 양상으로 보아진다.

4. 결 론

본 연구에서는 대도시 도로변 지점과 인근의 교외 지역에서 봄철과 여름철에 걸쳐 대기 중 주요 VOC 농도를 측정하였다. 측정대상 물질 중 톨루엔의 농도가 중앙값 기준으로 도시교통밀집지역은 8.54 ppb, 교외지역은 1.81 ppb로 가장 높게 나타났다. 발암물질로 알려진 벤젠은 도시교통밀집지역의 경우 1.07 ppb로 나타나 영국(1.0 ppb)과 일본(0.85 ppb)의 대기환경기준치를 약간 초과하는 수준으로 나타났고, 교외지역의 경우 0.72 ppb로 나타나 양국의 대기환경기준치 이하로 나타났다. 환경 대기 중 출현빈도가 낮은 클로로포름, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 스티렌은 중앙값 기준으로 모두 검출한계 이하

로 나타났다.

봄과 여름 두 계절의 VOC 농도를 비교한 결과, 대부분의 VOC는 계절에 따른 뚜렷한 농도차이 없이 비슷한 농도분포 양상을 나타내었으나, 톨루엔은 봄철 농도가 여름철 농도보다 중앙값 기준으로 도시교통밀집지역에서는 4.6배, 교외지역에서는 2.7배 높게 나타났다. 도시교통밀집지역의 봄철 톨루엔 농도가 여름철에 비해 4.6배 높은 것은 교통량 이외에 인근 공단지대에서 배출되는 유기용매에 의한 영향으로 추정된다.

전반적으로 대도시 교통밀집지역의 농도가 교외지역의 농도보다 2~4배 정도 높게 나타났다. 벤젠의 경우 도시교통밀집지역의 농도가 교외지역의 농도보다 1.5배 정도 높게 나타났고, 봄철 톨루엔의 경우는 4배 이상 높게 나타났다. 여름철의 경우 톨루엔을 제외한 대부분의 VOC는 교통량이 많은 출·퇴근 시간인 오전 9시~12시와 저녁 6시~9시에 높게 나타난 반면, 교통량이 적은 이른 새벽 시간대에는 농도가 낮게 나타났다. 이는 도시교통밀집지역에서의 VOC 농도 변동은 교통량과 밀접한 관련성이 있음을 보여준다. 또 일사량이 강한 낮 시간대에는 대기 중 광화학반응에 의해 VOC와 NO₂의 농도가 감소하는 반면, 광화학반응의 생성물인 O₃의 농도가 증가함을 알 수 있었다. 톨루엔의 경우 국지적으로 교통량 이외에도 인근의 공단지역(대규모 염색공단)의 유기용매 사용량의 영향을 많이 받는 것을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

국립환경과학원 (2006) 대기환경기준개선 (안) 공청회 자료집, 국립환경과학원, 44 pp.

김미현, 박상곤, 백성욱 (2002) 대도시 교통밀집지역 도로변 대기 중 휘발성 유기화합물의 농도 분포 특성, 한국대기환경학회지, 18(2), 113-126.

대구중부경찰서 (2000) 교통관제계의 교통량 자료 취급 담당자에 대한 개인 문의 결과.

백성욱, 황승만, 박상곤, 전선주, 김병주, 허귀석 (1999) 흡착포집 및 열탈착/GC 분석에 의한 공기 중 휘발성 유기화합물의 측정방법론 평가, 한국대기환경학회지, 15(2), 121-138.

백성욱, 김미현, 서영교 (2003) 발생원 유형에 따른 공기 중 휘발성 유기화합물의 비산배출 특성 평가, 한국대기환경학회지, 19(4), 363-376.

백성욱, 김성렬, 김배갑 (2002) 도시 대기중 휘발성 유기화합물의 농도 변동 및 영향인자, 대한환경공학회지, 24(8), 1391-1404.

조완근 (2004) 대구지역 공단과 인근 주거지역의 휘발성 유기화합물질 오염도 평가, 한국환경과학회지, 13(6), 519-525.

최여진, 오상인, 김기현 (2003) 방향족 유기화합물의 겨울철 연속 관측 연구, 한국대기환경학회지, 19(5), 491-502.

한국대기환경학회 (2004) 광화학 대기오염 생성과정 규명 및 저감대책 수립, 국립환경연구원 최종보고서, 544 pp.

한국종합기술개발공사 (2001) 대기환경규제지역 지정에 따른 실천계획 2차 중간보고서, 대구광역시, 525 pp.

한화진 (1996) VOC 배출원별 배출량 산정, 1996년도 한국대기보전학회 추계학술대회 요지집, 100-102.

若松伸司 (1998) 都市域におけるVOCの動態解明と大気環境質に及ぼす影響評?, 國立環境研究所ニュース, 17(5), 98-102.

Leung, P.L and R.M. Harrison (1999) Roadside and in-vehicle concentrations of monoaromatic hydrocarbons, Atmos. Environ., 33, 191-204.

Field, R.A., M.E. Goldstone, J.N. Lester, and R. Perry (1992) The sources and behaviour of tropospheric anthropogenic volatile organic compounds. Atmos. Environ., 26A, 2983-2996.

Perry, R. and I.L. Gee (1994) Vehicle emissions and effects on air quality: Indoors and Outdoors, Indoor Environ., 3, 224-236.

Shapiro, S.S. and R.S. Francia (1972) An approximate analysis of variance test for normality, Journal of the American Statistical Association, 67(337), 215-216.

Sing, H.B., L. Salas, W. Viezee, B. Sitton, and R. Ferek (1992) Measurement of volatile organic chemicals at selected sites in California, Atmos. Environ., 26A, 2929-2946.

USEPA (1990) Determination and procedure for the determination of the method detection limit, Code of Federal Regulations, Part 136, Appendix B, 537 pp.

USEPA (1997) Compendium Method TO-17: Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient air, 2nd Ed., EPA USA, 1-51.

WHO (1987) Air Quality Guidelines for Europe, WHO Regional Publications, European Series No. 23, 426 pp.